

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(12)

(21) Anmeldenummer: 88104744.3

(51) Int. Cl.⁴: B01J 35/06 , B01D 53/36 ,
B01J 35/04

(22) Anmeldetag: 24.03.88

(30) Priorität: 29.04.87 DE 3714262

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.88 Patentblatt 88/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

(72) Erfinder: Nowitzki, Bernd, Dr.
Bitterfelder Strasse 9 a
D-4370 Marl(DE)
Erfinder: Hög, Hans-Ulrich, Dr.
Leverkusener Strasse 8
D-4370 Marl(DE)

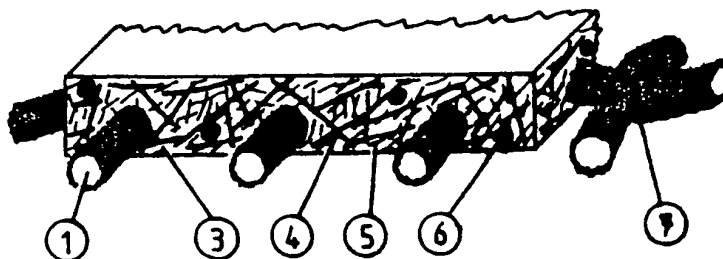
(54) Plattenförmiger Katalysator zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen.

(57) Bei plattenförmigen Katalysatoren neigt die auf einen Träger aufgebrachte Katalysatormasse dazu, unter mechanischen Belastungen, wie z. B. Abrasion und Schwingungen, sich vom Träger zu lösen und abzufallen. Der neue Katalysator soll ein besseres Haftvermögen der katalytisch aktiven Masse auf dem Träger vermitteln.

Die Katalysatormasse enthält eine Mischung aus hitzebeständigen Fasern und hitzebeständigen Perlen. Hierdurch wird eine größere Festigkeit des Katalysators erzielt, und die katalytisch aktive Masse haftet weit besser auf dem Träger.

Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen.

Abb. 2



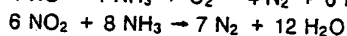
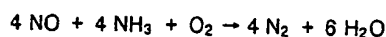
EP 0 288 746 A1

Plattenförmiger Katalysator zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen

Die Erfindung betrifft einen plattenförmigen Katalysator zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Ammoniak auf Basis eines durchbrochenen, metallischen Trägers und einer darauf aufgetragenen katalytisch aktiven Masse.

Bei der Verbrennung fossiler Energieträger entstehen Stickoxide. Andere Emissionsquellen für Stickoxide sind u. a. chemische Anlagen zur Produktion von Salpetersäure oder von Carbonsäuren unter Verwendung von Salpetersäure als Oxidationsmittel. Stickoxide, insbesondere NO und NO₂, sind zum Teil in solchen Mengen in den Abgasen vorhanden, daß sie eine Umweltbelastung darstellen. Deshalb ist es wünschenswert, die Stickoxidemission zu vermindern.

Führt man den Abgasen, in denen der Sauerstoffanteil noch mehr als ca. 1 Vol.-% beträgt, als Reduktionsmittel Ammoniak zu und kontaktiert das Gasgemisch mit einem geeigneten Katalysator, so entstehen in selektiver Reaktion Stickstoff und Wasser:



Es ist bekannt, daß für SO₂/SO₃-haltige Abgase, wie sie speziell im Kraftwerksbereich meist vorliegen, gemäß DE-PS 24 58 888 ein Katalysator auf Titandioxidbasis mit weiteren metalloxidischen bzw. sulfatischen Komponenten für obiges Verfahren besonders geeignet ist, der vor allem bei Temperaturen zwischen 300 und 450 °C eingesetzt wird.

Die bisher zur Stickoxidsminderung überwiegend eingesetzten Katalysatortypen besitzen eine Vielzahl paralleler Kanäle, deren Achsen in Richtung des Gasstromes orientiert sind. Die diesen Katalysatoren zugrundeliegenden Trägerstrukturen sind in den Zeitschriften Maschinenmarkt, Heft 98 (1957), S. 22-26 und Industrie-Anzeiger, Heft 34 (1961), S. 580-586 sowie in DE-AS 10 97 344, DE-AS 11 92 624 und DE-AS 14 76 507 beschrieben. Solche Strukturen werden durch Anordnung einer Vielzahl von Einzelkatalysatoren aus glatten gemäß DE-PS 26 36 672, DE-PS 35 01 330, DE-AS 24 11 378 und DE-PS 35 36 309 sowie aus porösen gemäß DE-OS 29 26 894 oder aus perforierten Metallplatten gemäß DE-PS 28 53 023 und DE-OS 32 08 634 gebildet, an welche die katalytisch aktive Substanz gebunden ist. Im weiteren setzt man laut DE-PS 27 44 688 Keramik- oder laut DE-PS 34 33 197 und DE-OS 29 36 927 Fasermatten oder laut DE-PS 29 27 246 und DE-PS 29 27 253 blanke bzw. laut US-PS 4 462 603 und DE-PS 23 53 640 vorbehandelte Drahtnetze als Träger ein. Außerdem werden sogenannte Wabenkörper gemäß DE-PS 25 54 198, die durch Formung plastischer Katalysatormassen mit anschließender Trocknung und Kalzinierung hergestellt werden, als Katalysatoren verwendet.

Neben der obengenannten SO₂/SO₃-Belastung von Katalysatoren im Kraftwerksbereich tritt insbesondere im Einsatzbereich vor dem Elektrofilter Abrasion durch hohe Flugstaubanteile im Rauchgasstrom auf. Darüber hinaus neigen hier eingesetzte Katalysatoren mit kleinem Kanalquerschnitt recht schnell zur Verstopfung durch Flugstaub. Folge ist ein höherer Druckverlust, wobei die Wirksamkeit der Katalysatoren aufgrund nicht nutzbarer katalytischer Oberfläche drastisch sinkt. Um diese Nachteile zu beseitigen, werden als Gegenmaßnahme Rußbläser eingesetzt, die es ermöglichen, mit Preßluft oder Hochdruckdampf bei Drücken von ca. 6 bis 13 bar flugstaubbedingte Verstopfungen in den Katalysatorkanälen zu entfernen.

Bei bisher beschriebenen plattenförmigen Katalysatoren wird die Haftung der Katalysatormasse auf dem Träger außer durch Reißbildung in der Oberfläche der Katalysatormasse, hervorgerufen durch von der Gasströmung erzeugte Schwingungen, noch zusätzlich durch das Rußblasen stark beeinträchtigt, so daß die Masse in erheblichem Umfang abgetragen wird.

Der durch Zusammenspiel von Abrasion, Schwingungen sowie Maßnahmen gegen die Verstopfung in den Katalysatorkanälen bedingte Abtrag der Katalysatormasse vom Träger bewirkt einen Rückgang der katalytischen Wirksamkeit. Außerdem führen diese mechanischen Belastungen bei Plattenkatalysatoren dazu, daß das Katalysatormaterial nach einer gewissen Betriebszeit vom Metallträger abfällt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, bei Plattenkatalysatoren das Haftvermögen der katalytisch aktiven Masse am metallischen Träger wesentlich zu verbessern, so daß die Katalysatormasse auch unter mechanischen Belastungen nicht zum Abfallen neigt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die katalytisch aktive Masse eine Mischung aus hitzebeständigen Fasern und hitzebeständigen Perlen enthält.

Es ist überraschend, welche hohe Festigkeit ein derartiger plattenförmiger Katalysator besitzt und wie hervorragend unter den oben erläuterten mechanischen Belastungen die Katalysatormasse auf dem metallischen Träger haftet.

Als Basismaterial für Katalysatormassen sind z. B. SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SnO₂, TiO₂ sowie Zeolithe,

tonartige Substanzen oder Mischungen daraus geeignet. Für die Denitrierung von Kraftwerksabgasen wird ein Katalysator auf TiO_2 -Basis bevorzugt, wobei der Katalysatorgrundsubstanz vorzugsweise die Metalle W, Mo, V, Nb, Fe, Cu und Cr einzeln oder im Gemisch in Form ihrer Oxide oder Sulfate zugesetzt sind. Die Metalle können auch in anderen Formen eingesetzt werden, sofern diese bei der Verarbeitung in die Oxide oder Sulfate übergehen.

Besonders bevorzugt sind Oxide von V und/oder Mo bzw. W. Die Anteile der Zusatzkomponenten im gebrauchsfertigen Katalysator betragen, bezogen auf die Katalysatorgrundsubstanz und berechnet als Oxide, 0 bis 5 Gew.-% V_2O_5 , 3 bis 14 Gew.-% MoO_3 und/oder 4 bis 12 Gew.-% WO_3 . Höhere Anteile sind zwar ebenfalls anwendbar, bringen jedoch keine entsprechende Verbesserung der Katalysatoreigenschaften.

Diese katalytisch aktiven Massen werden bereitete, indem man z. B. die Ausgangssubstanzen, wie vorzugsweise oberflächenreiches, poröses TiO_2 in Anatasform bzw. TiO_2 -Hydrat (Metatitansäure) mit einem BET-Wert von 50 bis 250 m^2/g und Lösungen von Ammoniumwolframat, -molybdat und -vanadat, miteinander vermischt, geeignete, meist organische Binde- oder Plastifizierungsmittel (siehe Powdermetall Int., Vol. 18, No. 3 (1988), S. 229-232) hinzusetzt und knetet. Die Herstellung solcher aktiven Massen ist bekannt und wird z. B. in der DE-PS 24 58 888 beschrieben. Für die vorliegende Erfindung können grundsätzlich alle dort und an anderen Stellen beschriebenen Methoden zur Herstellung der Katalysatormasse benutzt werden.

Eine so erhaltene plastische Masse wird vorzugsweise in Form einer Schicht auf die Oberfläche des Metallträgers aufgebracht, anschließend getrocknet und im Temperaturbereich zwischen 400 und 650 °C, vorzugsweise zwischen 450 und 550 °C, kalzinert. Die aufgebrachte Masse reicht beidseitig etwa 50 bis 200 μm über den Metallträger hinaus. Die Dicke so hergestellter Platten beträgt vorzugsweise 0,7 bis 1,2 mm. Größere Schichtdicken und Plattenstärken sind zwar ohne weiteres herstellbar, verringern jedoch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Den zuvor beschriebenen, katalytisch aktiven Massen ist eine Mischung aus hitzebeständigen Fasern und hitzebeständigen Perlen zur Verbesserung des Haftvermögens der auf dem Metallträger aufgebrachten Masse beigelegt. Es wird bevorzugt eine Mischung aus Fasern mit einem Durchmesser von 1 bis 20 μm und einer mittleren Faserlänge von 50 bis 4 500 μm und Perlen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 25 bis 150 μm eingesetzt.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators besteht darin, daß die hitzebeständigen Fasern unterschiedlich lang sind, wobei die kurzen Fasern eine Länge von 50 bis 500 μm und einen Durchmesser von 1 bis 5 μm und die langen Fasern eine Länge von 1 000 bis 4 500 μm und einen Durchmesser von 10 bis 20 μm aufweisen. Das Gewichtsverhältnis von langen zu kurzen Fasern bewegt sich im Rahmen von 1 : 4 bis 9 : 1, vorzugsweise von 1 : 2 bis 9 : 2. Bezogen auf die gesamte aufgebrachte Katalysatormasse nach Calcinierung beträgt der Gehalt an langen und kurzen Fasern 3 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 11 bis 16 Gew.-%, und der an Perlen 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators wird zunächst die plastische Katalysatormasse zu einer Folie ausgewalzt, der Metallträger darauf gelegt und durch einen weiteren Walzschrift der Träger in die Katalysatormasse so weit eingedrückt, daß die Unterseite des Trägers mit Katalysatormasse bedeckt ist. Dieser Verarbeitungsschritt bewirkt, daß ein Teil der Katalysatormasse durch die freie Siebfläche des Metallträgers hindurchtritt und die in der Masse enthaltenen Fasern sich in den Löchern wie bei einem Extrusionsschritt senkrecht zur Trägerebene ausrichten. Die nun auf die Oberseite des Metallträgers behindurchgedrungene Masse wird in einem folgenden Walzschrift geglättet. Durch dieses Beschichtungsverfahren wird erreicht, daß der Metallträger beidseitig gleichmäßig beschichtet ist, die obere und untere Katalysatorschicht durch die freie Siebfläche des Trägers hindurch mit sich verbunden ist, durch die Orientierung der Fasern in sich sowie mit der Oberfläche des Metallträgers verzahnt ist und damit erfindungsgemäß eine optimale Haftung der Katalysatormasse auf dem durchbrochenen Metallträger bewirkt wird. Faser-Perlen-Mischungen gewährleisten andererseits eine optimale Festigkeit des Katalysatorgefüges im Sinne von Abrasionsbeständigkeit und eine gute Flexibilität des erfindungsgemäßen plattenförmigen Katalysators.

Das Aufbringen der Katalysatormasse kann auch durch Tauchung des Metallträgers in eine Aufschlämmung der Katalysatormasse erfolgen. Hierbei ist fast ausschließlich eine Faservorzugsorientierung parallel zum Metallträger zu beobachten. So hergestellte Produkte weisen hinsichtlich des Haftvermögens der Katalysatormasse auf dem Metallträger eine geringere Qualität auf.

Die in der Katalysatormasse enthaltenen Fasern und Perlen können aus jedem beliebigen Material bestehen, das entsprechend der jeweils gewählten Calcinierungstemperatur zwischen 400 und 650 °C hitzebeständig ist. Solche Materialien sind z. B. Aramid, Glas und Keramik. Bevorzugt werden Fasern und Perlen aus Glas und/oder Keramik eingesetzt. Bei Verwendung von Glas sind wiederum solche Sorten

bevorzugt, die auch dem Angriff der sauren Komponenten im Rauchgas standhalten, z. B. S- oder E-Glas.

Als durchbrochene metallische Träger können unter anderem gelochte Metallplatten, Streckmetallbleche oder Netzwerke aus Metalldraht verwendet werden, wobei aus den folgenden beiden Gründen Drahtgewebe bevorzugt sind:

- 5 - Es sind Gewebe mit sehr geringer Drahtstärke herstellbar, wodurch die Möglichkeit besteht, Katalysatorplatten sehr geringer Dicke und relativ geringen Gewichts herzustellen. Damit lassen sich Anordnungen mit hohem freiem Querschnitt, verbunden mit geringem Druckverlust, schaffen.
- Drahtgewebe ist leicht zu verarbeiten, z. B. hinsichtlich unterschiedlicher Verformungsschritte im Herstellungsprozeß.

10 Abb. 1 im Anhang zeigt Aufsicht und Seitenansicht eines Drahtgewebes.

Es werden gewobene Metallnetze wie in Abb. 1 aus Aluminium, einem Kohlenstoffstahl oder vorzugsweise rostfreiem Edelstahl, der einem Einsatz unter Hochtemperatur-Rauchgasatmosphäre, typischerweise zwischen 320 und 430 °C, längerfristig standhält, eingesetzt.

Die Maschenweite w des Drahtgewebes ist von Drahtkante zu Drahtkante gemessen. Vorzugsweise beträgt die relative freie Siebfläche etwa 60 % der Gesamtfläche des Metallnetzes. Die Drahtdicke d des Drahtgewebes liegt zwischen 0,1 und 0,7 mm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,5 mm bei einer Maschenweite zwischen 0,5 und 1,4 mm, so daß ein Verhältnis von Maschenweite zu Drahtdicke zwischen 5 und 2 : 1 eingehalten wird. Hierdurch erreicht man einerseits eine optimal stützende und haftungsgebende Wirkung des Metallnetzes für die Katalysatormasse sowie dessen gute Verarbeitbarkeit z. B. bei der Formgebung durch Walzen und andererseits eine möglichst dünne Plattenstärke verbunden mit einem geringen Endgewicht des plattenförmigen Katalysators.

Eine weitere Verbesserung des Haftvermögens der Katalysatormasse am Drahtgewebe wird dadurch erreicht, daß man dasselbe sand- oder korundstrahlt und/oder auf das Drahtgewebe geschmolzenes Metall und/oder Metalloxid aufsprüht. Hierdurch wird das Metallnetz in sich verfestigt und die Oberfläche aufgeraut. Für das Sand- oder Korundstrahlen werden z. B. Partikel in der Größe zwischen 50 und 200 µm verwandt. Anschließend bringt man auf das so vorbehandelte Drahtgewebe die katalytisch aktive Masse, die eine Mischung aus hitzebeständigen Fasern und hitzebeständigen Perlen enthält, auf.

Eine innere Verfestigung des Drahtgewebes in Diagonalrichtung ist schon nach dem Sand- oder Korundstrahlen festzustellen, d. h. die relativ große Beweglichkeit der miteinander verwobenen Metalldrähte gegeneinander ist verringert worden. Das zusätzliche Flammgespritzens des Drahtgewebes wird in der Weise durchgeführt, daß die Metall- und/oder Metalloxidpartikel mit Hilfe von Heißgas, z. B. in einer Acetylen/Sauerstoffflamme, oder elektrisch, z. B. im Lichtbogenverfahren, geschmolzen oder zum Erweichen erhitzt, auf die vorzugsweise schon sand- oder korundgestrahlte Metalloberfläche aufgesprüht werden, wobei man die Teilchen darauf aufwachsen läßt.

35 Als Vorbehandlung des Metallnetzes vor dem Aufsprühen von Metall- und/oder Metalloxidpartikeln kann die Metalloberfläche auch an Stelle des Sand- oder Korundstrahlens nur entfettet oder gebeizt werden.

Bei einer Ausführungsform des Flammgespritzens wird Aluminiumdraht durch Kontakt mit einer Hochtemperaturflamme erhitzt, geschmolzenes Metall in Form feinsten Partikel zusammen mit z. B. Preßluft durch Düsen auf die Drahtgewebeoberfläche aufgesprüht, wobei die Aluminium-Partikel abkühlen, fest werden und miteinander unter Einbeziehung der Metallträgeroberfläche fest aneinander haften. So aufgebrachtes Material bewirkt, daß die zuvor noch relativ große Beweglichkeit der miteinander verwobenen Metalldrähte gegeneinander fast vollständig aufgehoben und auf diese Weise die angestrebte Verfestigung des Metallnetzes erreicht wird. Für das auf die Metallträgeroberfläche aufzusprühende Metall und/oder Metalloxid können auch z. B. rostfreier Edelstahl oder Titan-, Aluminium- und Molybdän-Phasen oder Oxide der Elemente Ti, Zr, Si und Al eingesetzt werden.

Die durch das Sprühverfahren auf das Drahtgewebe aufgebrachte Schicht ist vorzugsweise zwischen 0,03 und 0,15 mm stark. So hergestellte Metallnetze aus Draht sind bei späterer Weiterverarbeitung noch leicht formbar und besitzen den Vorteil, daß sie nach einem Verformungsschritt bei beliebiger Orientierung des Drahtgewebes, d. h. in oder gegen die Webrichtung, ihre Struktur beibehalten. Außerdem gewinnen sie durch die Verformung zusätzlich an Steifheit unter Erhaltung ihrer Schichtstärke und Gewebeform. Die Formgebung erfindungsgemäßer plattenförmiger Katalysatoren erfolgt vorzugsweise durch einen Walzschritt mittels Profilwalzen quer zur Längsrichtung einer Drahtgewebbahn.

Abb. 2 zeigt eine schematische Querschnittsansicht eines plattenförmigen Katalysators, bei dem der Metallträger (1) durch Sand- oder Korundstrahlen aufgeraut ist.

55 Abb. 3 zeigt eine schematische Querschnittsansicht eines plattenförmigen Katalysators, bei dem auf das Metallnetz (1) geschmolzenes Metall und/oder Metalloxid (2) aufgesprüht ist.

Außerdem sind in den Abbildungen 2 und 3 die in der Katalysatormasse (3) enthaltenen langen (4) und kurzen (5) hitzebeständigen Fasern und hitzebeständigen Perlen (6) dargestellt. An den Kreuzungsstellen

(7) der miteinander verwobenen Metalldrähte ist die relativ große Beweglichkeit derselben gegeneinander durch Sand- oder Korundstrahlen (siehe Abb. 2) und/oder durch Aufsprühen von geschmolzenem Metall und/oder Metalloxid auf die Drahtoberfläche (siehe Abb. 3) erheblich verringert, d. h. das Drahtgewebe ist in sich verfestigt worden.

5 Mögliche räumliche Anordnungen der Katalysatorplatten im Reaktor sind in den Abb. 4-1 bis 4-4 dargestellt.

Abb. 4-1 zeigt die einfachste Packungsform von glatten, auf Distanz angeordneten Platten.

10 In den Abb. 4-2 bis 4-4 sind gebräuchliche Packungsformen für die Anordnung und Stapelung von geformten Platten zu mechanisch stabilen und kompakten Einheiten dargestellt, wie sie auch im Fall der vorliegenden Erfindung für den Einsatz geeignet sind.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Die Qualität der plattenförmigen Katalysatoren gemäß der Beispiele 1 bis 6 wird in den nachfolgend beschriebenen Testverfahren überprüft:

15

1 Anströmtest:

20 Die Kante eines plattenförmigen Katalysators wird aus geringem Abstand (1 bis 2 cm) mit Preßluft (6 bar) aus unterschiedlichen Winkeln angeblasen. Nach 10 Minuten beurteilt man den Grad der Ablösung der Katalysatormasse vom Träger, und zwar als prozentualer Anteil der abgelösten Katalysatormasse, bezogen auf die insgesamt auf den Träger aufgebrachte Masse.

25 2. Dornbiegetest:

Zur Untersuchung der Flexibilität wird die Katalysatorplatte über einen Dorn gebogen. Hierbei wird der Biegewinkel festgestellt, bei dem erstens noch keine Rißbildung und zweitens noch keine Ablösung der
30 Katalysatormasse vom Träger auftritt.

3. Schütteltest:

35 Der Schütteltest, bei dem ein plattenförmiger Katalysator in einen Kasten mit rauhen Wandungen gestellt wird und über 16 h durch ständige Bewegung (3,3 Hz, ca. 30 mm Amplitude) an diesen Wandungen reibt, simuliert das Erosionsverhalten. Es wird wie in Test 1 der Grad der Ablösung der Katalysatormasse vom Träger beurteilt.

40

4. Falltest:

45 Darüber hinaus wird das Haftvermögen der Katalysatormasse auf dem Metallträger in Zusammenhang mit der inneren Festigkeit des Drahtgewebes durch einen Falltest mit einer Keramik-Kugel von 20 mm Durchmesser aus 1 m Höhe auf die Stirnkante eines plattenförmigen Katalysators getestet. Es wird wie im Test 1 der Grad der Ablösung der Katalysatormasse vom Träger beurteilt. Die Ablösung der Katalysatormasse sollte sich auch nach 10maliger Durchführung auf den Deformierungsbereich beschränken. Bei
50 besonders hochwertigen Prüfkörpern zeigt die Katalysatormasse zwar Risse im Deformierungsbereich, haftet aber trotz Deformation des Metallträgers weiter auf diesem.

55

5. Thermischer Schocktest:

Die Plattenkatalysatoren werden einer mehrfachen thermischen Schockbehandlung durch Aufheizen auf Betriebstemperatur, gefolgt von rascher Abkühlung auf Raumtemperatur, ausgesetzt. Dabei beträgt die Aufheiz- und Abkühlrate 450 °C/h. Es wird wie im Test 1 der Grad der Ablösung der Katalysatormasse vom Träger beurteilt.

10 6. Aktivitätstest:

Die Testung der katalytischen Wirksamkeit erfolgt in einem Durchflußreaktor mit rechteckigem Querschnitt. Es werden jeweils drei Katalysatorplatten gleicher Art mit 28 mm Kantenbreite und 300 mm Kantenlänge bei Plattenabständen zwischen 6 und 7 mm getestet, wobei man den Stickoxid-Umsatz in Abhängigkeit von der Testgastemperatur bestimmt. Die Testgasmenge beträgt ca. 1 Nm³-h.

Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung des synthetischen Testgases wieder:

20 Tabelle 1: Zusammensetzung des Testgases

| Testgaskomponenten | Anteil (Vol.-%) |
|------------------------|-----------------|
| N ₂ | 89,7 |
| O ₂ | 5,0 |
| H ₂ O-Dampf | 5,0 |
| NO | 0,1 |
| NH ₃ | 0,1 |
| SO ₂ | 0,1 |

Die Werte für den Umsatz wurden nach der folgenden Definition berechnet:

Umsatz U

$$U = \frac{\text{umgesetzte Mole}}{\text{eingesetzte Mole}} \cdot 100 \left[\frac{\text{mol} \cdot \%}{\text{mol}} \right]$$

50 Beispiel 1

Ein 300 mm langes und 100 mm breites Drahtgewebe mit einer lichten Maschenweite von 1 mm und einer Drahtdicke von 0,28 mm aus rostfreiem Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4301) wurde durch Korundstrahlen vorbehandelt und durch Aufspritzen von geschmolzenem Aluminium innig verfestigt. Nach dem Flamm-spritzen betrug die lichte Maschenweite ca. 0,8 mm.

Die Katalysatormasse bereitete man folgendermaßen zu: 100 Teile poröses, pulverförmiges Titandioxid

in Anatasform mit einem BET-Wert von 100 bis 150 m²/g wurden mit 9,5 Teilen E-Glasfasern mit einer Länge von 3 mm und einem Durchmesser von 14 µm, 6,8 Teilen Aluminiumsilikatifasern mit einer Länge von 50 bis 500 µm und einem Durchmesser von 1 bis 5 µm und 5,4 Teilen E-Glasperlen mit einem Durchmesser von 50 bis 125 µm unter Zugabe von Polyvinylalkohol sowie einer wäßrigen Ammoniumwolframatlösung zu einer plastischen Masse verknetet.

Nun wird der Metallträger gemäß dem auf Seite 5 beschriebenen Verfahren durch Kalandrieren mit der plastischen Masse beschichtet, 12 h bei 100 °C getrocknet und über 8 h bei 500 °C calciniert.

Die fertige Katalysatorplatte ist 1,0 mm dick und enthält 10 Gew.-% WO₃, bezogen auf die calcinierte Katalysatormasse.

Beispiel 2

Ein 300 mm langes und 100 mm breites Drahtgewebe mit einer lichten Maschenweite von 1,25 mm und einer Drahtdicke von 0,5 mm aus rostfreiem Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4301) wurde ebenfalls durch Korundstrahlen vorbehandelt, aber nicht durch Flammgespritzen. Zur Herstellung der plastischen Katalysatormasse wurden 100 Teile Titandioxid gemäß Beispiel 1, 9,5 Teile E-Glasfasern mit einer Länge von 3 mm und einem Durchmesser von 14 µm, 9,5 Teile Aluminiumsilikatifasern mit einer Länge von 50 bis 500 µm und einem Durchmesser von 1 bis 5 µm und 2,7 Teile E-Glasperlen mit einem Durchmesser von 50 bis 125 µm unter Zugabe einer wäßrigen Ammoniumwolframat- und -molybdat-Lösung miteinander verknetet. Das Beschichten des Metallnetzes mit der plastischen Masse sowie das Trocknen und Calciniere der Katalysatorplatte erfolgte gemäß Beispiel 1.

Die Stärke der fertigen Platte betrug 1,3 mm und der Gehalt an WO₃ und MoO₃ jeweils 5 Gew.-%, bezogen auf die calcinierte Katalysatormasse.

Beispiel 3

Ein 300 mm langes und 100 mm breites Drahtgewebe mit einer lichten Maschenweite von 0,8 mm und einer Drahtdicke von 0,32 mm aus rostfreiem Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4301) wurde wie in Beispiel 2 nur korundgestrahlt.

Die Zubereitung der plastischen Katalysatormasse erfolgte wiederum durch Verkneten der im folgenden aufgeführten Komponenten unter Zugabe einer wäßrigen Ammoniummolybdatlösung:

Auf 100 Teile Titandioxid gemäß Beispiel 1 wurden 7,9 Teile E-Glasfasern mit einer Länge von 3 mm und einem Durchmesser von 14 µm, 5,3 Teile Aluminiumsilikatifasern mit einer Länge von 50 bis 500 µm und einem Durchmesser von 1 bis 5 µm und 4,0 Teile E-Glasperlen mit einem Durchmesser von 50 bis 125 µm, eingesetzt.

Das Beschichten des Metallnetzes mit der plastischen Masse sowie das Trocknen und Calciniere der Katalysatorplatte wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Der Gehalt an MoO₃ betrug 10,8 Gew.-%. Nach dem Abkühlen tauchte man die calcinierte Katalysatorplatte, die eine Stärke von etwa 0,9 mm aufwies, für 10 Minuten in eine dem Porenvolumen des Katalysators entsprechend eingestellte Vanadyloxalatlösung ein und trocknete anschließend 2 Stunden lang bei 150 °C. Der so auf den Katalysator aufgezogene Vanadiumanteil betrug 0,8 Gew.-% V₂O₅, bezogen auf die calcinierte Katalysatormasse.

Beispiel 4 (Vergleichsversuch)

Es wurde ein plattenförmiger Katalysator mit einer Plattenstärke von 1,4 mm gemäß der Verfahrensbeschreibung der DE-PS 28 53 023 mit einer Katalysatormasse auf Basis TiO₂ mit 12,7 Gew.-% Molybdän- und 0,8 Gew.-% Vanadinoxid als katalytisch aktive Komponenten und einem Glasfaseranteil von 10 Gew.-%, bezogen auf die Katalysatormasse, hergestellt. Der Durchmesser der eingesetzten Glasfasern betrug 14 µm und die Länge 3 mm.

Als Träger wurde ein Streckmetallblech aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4301) mit einer Maschenlänge von 6 mm, einer Maschenbreite von 3 mm, einer Stegbreite von 0,5 mm und einer Stegdicke von 0,3 mm verwendet, das durch Aufsprühen von geschmolzenem Aluminium aufgeraut war.

Beispiel 5 (Vergleichsversuch)

Es wurde ein plattenförmiger Katalysator einer Plattenstärke von 0,8 mm mit einem nicht vorbehandelten Metallnetz aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4301) als Träger und einer Katalysatormasse auf Basis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ gemäß Beispiel 1 der DE-PS 29 27 253 hergestellt. Hierbei betrug die Länge des Metallnetzes 300 mm und die Breite 100 mm.

Die gemäß den Beispielen 1 bis 5 hergestellten plattenförmigen Katalysatoren wurden den oben angeführten Qualitätstests 1 bis 5 unterzogen.

Das Haftvermögen der faserfreien Katalysatormasse auf blankem Drahtgewebe gemäß der Lehre der DE-PS 29 27 253 (Beispiel 5) ist erheblich schlechter als das der erfindungsgemäßen Katalysatormassen mit Faser-Perlen-Anteilen (Beispiele 1 bis 3). Eine Verbesserung des Haftvermögens der Katalysatormasse mit Faseranteilen von 10 Gew.-% gemäß der DE-PS 28 53 023 (Beispiel 4) ist festzustellen. Jedoch werden gute Ergebnisse erst mit Katalysatormassen der erfindungsgemäßen plattenförmigen Katalysatoren der Beispiele 1 bis 3 erzielt.

Die Ergebnisse des Aktivitätstests sind in Tabelle 2 aufgelistet:

Tabelle 2: Ergebnisse des Aktivitätstests

| | Katalysator gemäß | NO-Umsatz [%] | | |
|--|-------------------|---------------|--------|--------|
| | | 350 °C | 400 °C | 450 °C |
| | Beispiel 1: | 75 | 83 | 86 |
| | Beispiel 2: | 76 | 84 | 87 |
| | Beispiel 3: | 92 | 94 | 94 |
| | Beispiel 4: | 90 | 93 | 94 |
| | Beispiel 5: | 74 | 79 | 80 |

Hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften sind die Katalysatoren gemäß DE-PS 29 27 253 und DE-PS 28 53 023 (Beispiele 4 und 5) den erfindungsgemäßen Katalysatoren der Beispiele 1 bis 3 vergleichbar. Alle weisen eine gute Denitrierwirkung auf.

Ansprüche

1. Plattenförmiger Katalysator zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Ammoniak auf Basis eines durchbrochenen metallischen Trägers und einer darauf aufgetragenen katalytisch aktiven Masse,
dadurch gekennzeichnet,
daß die katalytisch aktive Masse eine Mischung aus hitzebeständigen Fasern und hitzebeständigen Perlen enthält.
2. Plattenförmiger Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der durchbrochene, metallische Träger ein Drahtgewebe ist.

3. Plattenförmiger Katalysator nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Drahtdicke zwischen 0,1 und 0,7 mm liegt und ein Verhältnis von Maschenweite zu Drahtdicke zwischen 5 und 2 : 1 eingehalten wird.
- 5 4. Plattenförmiger Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die in der katalytisch aktiven Masse enthaltene Mischung aus hitzebeständigen Fasern mit einem Durchmesser von 1 bis 20 μm und einer Länge von 50 bis 4 500 μm und aus hitzebeständigen Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 25 bis 150 μm besteht.
- 10 5. Plattenförmiger Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die hitzebeständigen Fasern unterschiedlich lang sind, wobei die kurzen Fasern eine Länge von 50 bis 500 μm und einen Durchmesser von 1 bis 5 μm und die langen Fasern eine Länge von 1 000 bis 4 500 μm und einen Durchmesser von 10 bis 20 μm aufweisen.
6. Plattenförmiger Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß das Gewichtsverhältnis von langen zu kurzen hitzebeständigen Fasern 1 : 4 bis 9 : 1 beträgt.
7. Plattenförmiger Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gehalt an hitzebeständigen Fasern, bezogen auf die aufgebrachte Katalysatormasse nach Calcini-
rung 3 bis 16 Gew.-% und der an hitzebeständigen Perlen 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.
- 20 8. Plattenförmiger Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die hitzebeständigen Fasern und hitzebeständigen Perlen aus Glas und/oder einem Keramikmaterial
bestehen.
9. Verfahren zur Herstellung eines plattenförmigen Katalysators nach den Ansprüchen 1 bis 8,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß man das Drahtgewebe sand-oder korundstrahlt und/oder auf das Drahtgewebe geschmolzenes Metall
und/oder Metalloxid aufsprüht und schließlich die katalytisch aktive Masse auf das Drahtgewebe aufbringt,
die eine Mischung aus hitzebeständigen Fasern und hitzebeständigen Perlen enthält.

30

35

40

45

50

55

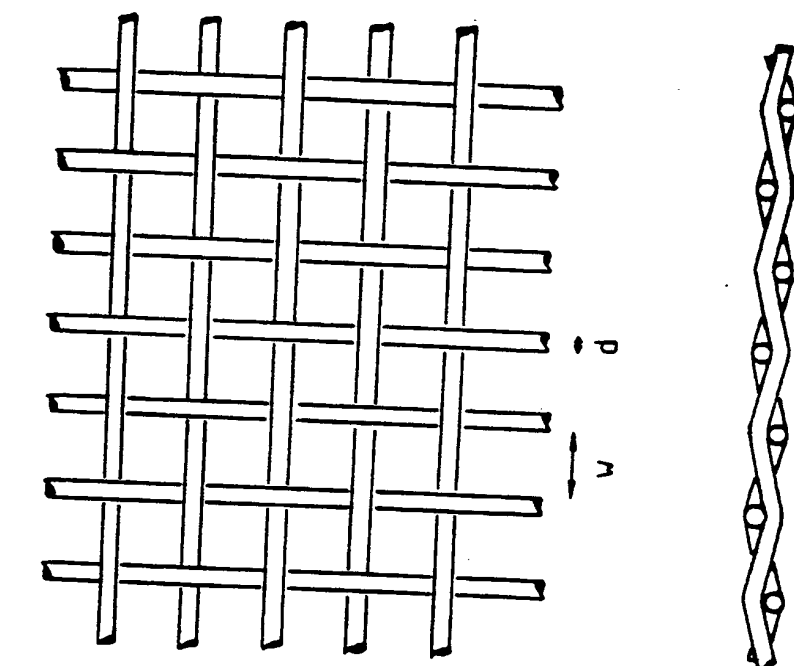


Abb. 1

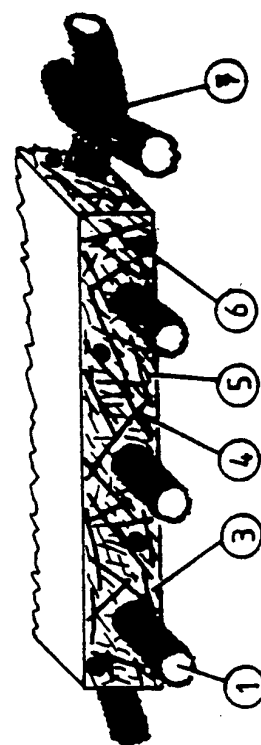


Abb. 2

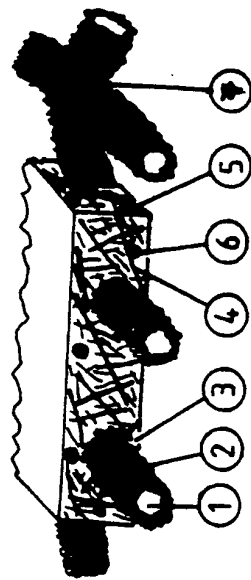


Abb. 3

0 288 746

0.Z. 4235

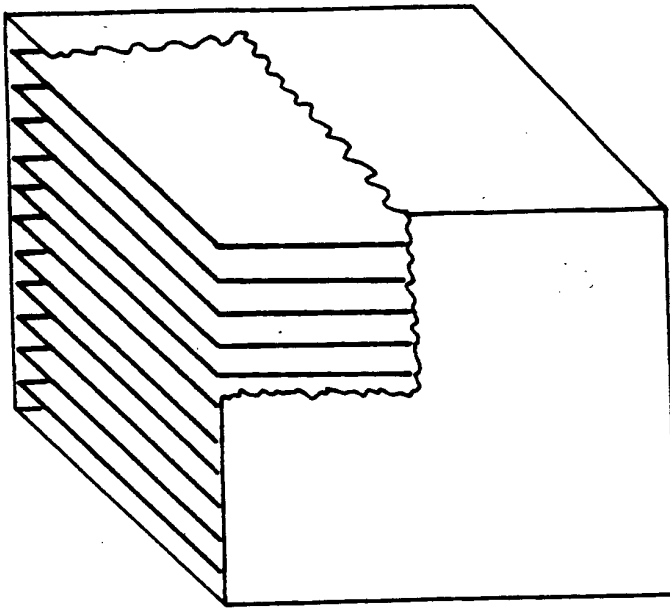


Abb. 4-1

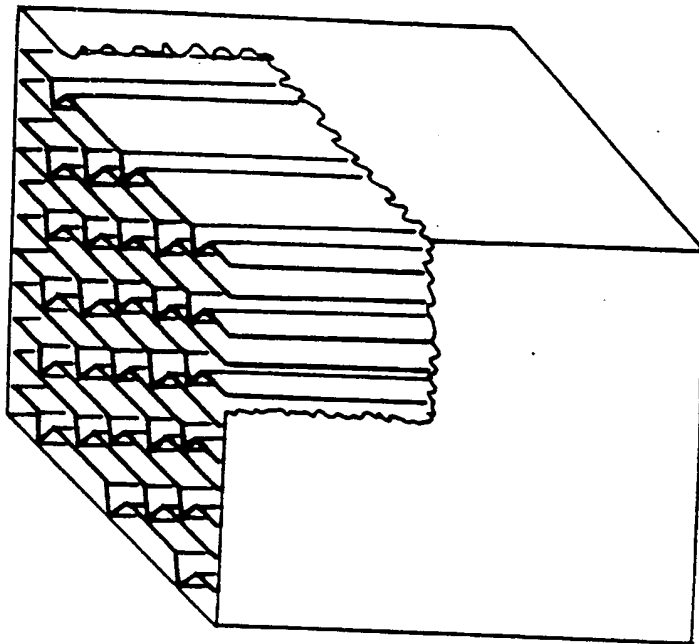


Abb. 4-2

0 288 746

0.2. 4235

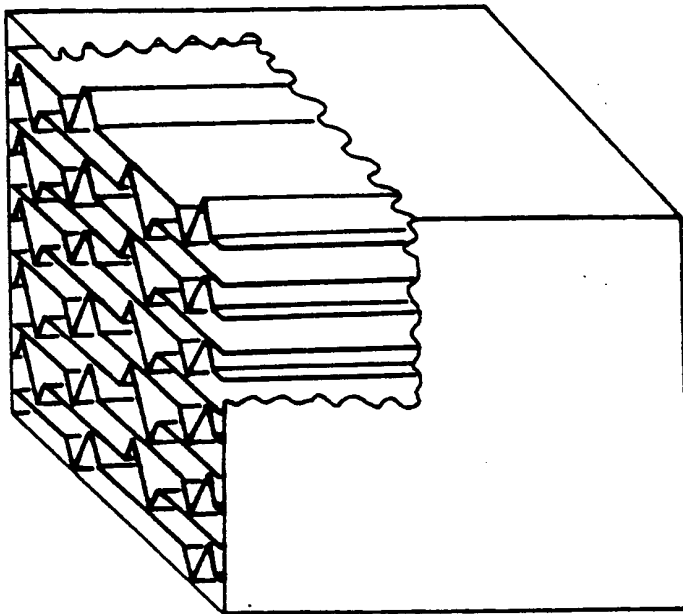


Abb. 4-3

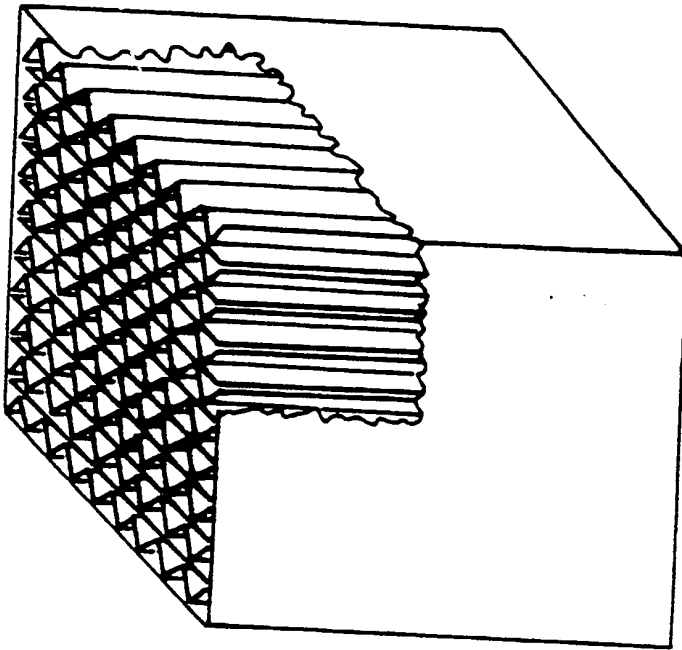


Abb. 4-4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 4744

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| Y | BE-A- 891 164 (HITACHI SHIPBUILDING) * Ansprüche; Seite 6, Zeilen 10-14 * | 1-4, 8, 9 | B 01 J 35/06 B 01 D 53/36 B 01 J 35/04 |
| D, Y | GB-A-2 026 336 (HITACHI SHIPBUILDING) * Figur 1; Seite 2, Zeilen 44-61; Ansprüche 1-5 * | 1-4, 8, 9 | |
| A | US-A-3 691 097 (A.B. STILES) | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) |
| | | | B 01 J B 01 D |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 30-06-1988 | Prüfer THION M.A. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

European Patent No. 0 288 746 A1

Job No.: 549-88612

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

Ref.: 440561

EUROPEAN PATENT OFFICE
EUROPEAN PATENT APPLICATION
PATENT NO. 0 288 746 A1

Int. Cl.⁴: B 01 J 35/06
B 01 D 53/36
B 01 J 35/04

Filing No.: 88104744.3

Filing Date of the Application: March 24, 1988

Publication Date: November 2, 1988
Patent Bulletin 88/44

Priority:
Date: April 29, 1987
Country: DE
No.: 3714262

Designated Contracting States: BE, DE, FR, GB, IT, NL

PLATE CATALYST FOR REMOVAL OF NITROGEN OXIDES FROM
WASTE GASES

Inventors: Dr. Bernd Nowitzki
Bitterfelder Strasse 9 a
D-4370 Marl (DE)

Dr. Hans-Ulrich Hög
Leverkusener Strasse 8
D-4370 Marl (DE)

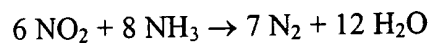
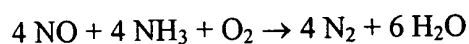
Applicant: Hüls Aktiengesellschaft
Patentabteilung / PB 15 -
Postfach 13 20
D-4370 Marl 1 (DE)

* * *

The invention concerns a plate-shaped catalyst for removal of nitrogen oxides from waste gases in the presence of ammonia that is based on a perforated metal support and a catalytically active mass applied to it.

Nitrogen oxides are formed in the combustion of fossil fuels. Other sources of nitrogen oxide emissions are chemical plants producing nitric acid or carboxylic acids using nitric acid as oxidation agent. Nitrogen oxides, especially NO and NO₂, are in some cases present in the waste gases in amounts such that they represent a stress on the environment. For this reason it is desirable to reduce the nitrogen oxide emissions.

If ammonia is introduced as a reducing agent into waste gases in which the amount of oxygen is more than about 1 vol%, and the gas mixture is then brought into contact with an appropriate catalyst, nitrogen and water form in a selective reaction:



It is known according to DE Patent 24 58 888 that for SO₂/SO₃-containing waste gases, such as are mostly present in particular in power plants, a catalyst based on titanium dioxide with other metal oxide or sulfate components is particularly suitable for the above process and is used mainly at temperatures between 300 and 450°C.

The types of catalysts that have been primarily used up to now for nitrogen oxide reduction have a large number of parallel channels, whose axes are oriented in the direction of the gas flow. The support structures underlying these catalysts are described in the publications *Maschinenmarkt*, No. 98 (1957), pp. 22-26 and *Industrie-Anzeiger*, No. 34 (1961), pp. 580-586 and in DE-AS 10 97 344, DE-AS 11 92 624 and DE-AS 14 76 507. Such structures are formed by arranging a plurality of individual catalysts of smooth metal plates in accordance with DE Patent 26 36 672, DE Patent 35 01 330, DE-AS 24 11 378 and DE Patent 35 36 309 and from porous metal plates in accordance with DE-OS 29 26 894 or from perforated metal plates in accordance with DE Patent 28 53 023 and DE-OS 32 08 634, on which the catalytically active substance is bonded. Furthermore, the following are used as supports: per DE Patent 27 44 688 ceramic mats, or per DE Patent 34 33 197 and DE-OS 29 36 927 fiber mats, or per DE Patent 29 27 246 and DE Patent 29 27 253 untreated wire nets or per US Patent 4 462 603 and DE Patent 23 53 640 pretreated wire nets. In addition, the so-called honeycombs, which are produced by molding plastic catalyst masses followed by drying and calcinations, are used as catalysts in accordance with DE Patent 25 54 198.

Besides the stress on catalysts caused by SO_2/SO_3 in the power plant area, abrasion due to high levels of fly ash particles in the flue gas stream occurs, in particular in the area in front of the electrofilters. In addition, the catalysts with small channel cross section that are used here tend to become clogged by fly ash quite rapidly. The consequence is a higher pressure loss, and the efficiency of the catalysts drops off drastically because of unusable catalytic surface area. In order to remedy these disadvantages, soot blowers are used as a countermeasure; these allow the blockages caused by fly ash in the catalyst channels to be removed with pressurized air or high pressure steam at pressures of about 6 to 13 bar.

With the plate catalysts described up to now the adhesion of the catalyst mass to the support, besides being damaged by the formation of cracks in the surface of the catalyst mass caused by vibrations generated by the gas flow, is additionally severely affected by the soot blowing, so that the mass becomes considerably stripped.

The removal of the catalyst mass from the carrier caused by the interplay of abrasion, vibration and measures to prevent blockage in the catalyst channels causes a dropoff of the catalyst efficiency. In addition, these mechanical stresses, in the case of plate catalysts, cause the catalyst material to separate from the metal support after a certain time of operation.

The invention is thus based on the task of improving the adhesion capacity of the catalytically active mass on the metallic support for plate catalysts considerably, so that the catalyst mass does not tend to separate even under mechanical stresses.

This task is solved in accordance with the invention by the fact that the catalytically active mass contains a mixture of heat resistant fibers and heat resistant pearls.

It is surprising how high the strength of such a plate catalyst is and how well the catalyst mass adheres to the metallic support under the mechanical stresses listed above.

SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 and zeolites, clay-like substances or mixtures of these, for example, are suitable for the base material for catalyst masses. A catalyst based on TiO_2 is preferred for denitration of power plant waste gases, where the metals W, Mo, V, Nb, Fe, Cu or Cr individually or in a mixture in the form of their oxides or sulfates are preferably added to the catalyst base substance. The metals can also be used in other forms, provided these convert to the oxides or sulfates during processing.

Especially preferred are oxides of V and/or Mo or W. The amounts of the added components in the ready-to-use catalyst, with respect to the catalyst base substance and calculated as oxides, are 0-5 wt% V_2O_5 , 3-14 wt% MoO_3 and/or 4-12 wt% WO_3 . Higher amounts are also usable, but they do not bring any corresponding improvement of the catalyst properties.

These catalytically active masses are prepared, for example, by mixing the starting substances such as high surface area porous TiO_2 in anatase form or TiO_2 hydrate (metatitanic acid) with a BET value from 50-250 m^2/g and solutions of ammonium tungstate, molybdate and

vanadate with each other, adding suitable, most often organic, binders or plasticizers (see Powdermetall Int., Vol. 18, No. 3 (1986), pp. 229-232), and kneading the mixture. The preparation of such active masses is known and described, for example, in DE Patent 24 58 888. Basically all of the methods for producing catalyst masses described there and in other places can be used for this invention.

A plastic mass obtained in this way is applied to the surface of the metal support, preferably in the form of a layer, then dried, and calcined in the temperature range between 400 and 650°C, preferably between 450 and 550°C. The applied mass projects above the metal support on both sides about 50-200 μm . The thickness of the plates produced in this way is preferably 0.7-1.2 mm. Greater layer thicknesses and plate thicknesses can easily be made, but they reduce the economic efficiency of the method.

A mixture of heat resistant fibers and heat resistant pearls is added to the catalytically active masses described above to improve the adhesion capacity of the mass applied to the metal support. Preferably a mixture of fibers with a diameter from 1 to 20 μm and an average fiber length from 50 to 4500 μm and pearls with an average diameter of about 25 to 150 μm is used.

One particular embodiment of the catalyst in accordance with the invention consists of the heat resistant fibers varying in length, with short fibers having a length from 50 to 500 μm and a diameter of 1-5 μm and long fibers having a length of 1000-4500 μm and a diameter of 10-20 μm . The weight ratio of long to short fibers varies in the range from 1:4 to 9:1, preferably 1:2 to 9:2. The content of long and short fibers after calcination is 3-16 wt%, preferably 11-16 wt%, and that of the pearls is 0.1-5 wt%, preferably 1-4 wt%, with respect to the total applied catalyst mass.

In producing the catalyst in accordance with the invention first the plastic catalyst mass is rolled out to a film, the metal support is placed on it and through another roller step the support is embedded into the catalyst mass so that the underside of the support is coated with catalyst mass. This processing step causes a part of the catalyst mass to pass through the free screen area of the metal support and the fibers contained in the mass to become directed perpendicular to the plane of the support in the holes, as in an extrusion step. The catalyst mass that has now penetrated through to the top side of the metal support is smoothed in a subsequent roller step. The result of this coating process is that the metal support is uniformly coated on both sides, the top and bottom sides of the catalyst layer are bonded together through the free screen surface of the carrier, the catalyst layer is interlocked with itself and with the surface of the metal support through the orientation of the fibers, and thus an optimum adhesion of the catalyst mass to the perforated metal support is brought about in accordance with the invention. Fiber-pearl mixtures ensure on the one hand optimum strength of the catalyst structure in the sense of abrasion resistance and good flexibility of the plate catalyst in accordance with the invention.

The application of the catalyst mass can also take place by immersing the metal support in a slurry of the catalyst mass. In this case the preferred fiber orientation is almost exclusively parallel to the metal support. Products made in this way have lower quality with regard to the adhesion capacity of the catalyst mass to the metal support.

The fibers and pearls contained in the catalyst mass can consist of any material that is heat resistant between 400 and 650°C according to the calcination temperature selected in each case. Such materials are, for example, aramid, glass and ceramic. Fibers and pearls of glass and/or ceramic are preferably used. When using glass, again those types of glass that are resistant to the attack of the acid components in flue gas are preferred, for example "S" glass or "E" glass.

As perforated metallic supports one may use, among others, perforated metal plates, expanded metal sheet or networks of metal wire, where wire fabrics are preferred for the following two reasons:

- Fabrics with very small wire size can be made, so that there is the possibility of producing catalyst plates of very low thickness and relatively low weight. In this way arrangements with high free cross section combined with low pressure loss can be designed.
- Wire fabric is easily processed, i.e., with regard to various molding steps in the manufacturing process.

Figure 1 in the annex shows a top and side view of a wire fabric.

Woven metal nets as in Figure 1, of aluminum, carbon steel or preferably stainless steel, which stand up to use under a high temperature flue gas atmosphere, typically between 320 and 430°C, for a long time, are used.

The mesh size w of the wire fabric is measured from wire edge to wire edge. Preferably the relative free screen surface is about 60% of the total surface of the metal network. The wire thickness d of a wire fabric lies between 0.1 and 0.7 mm, preferably between 0.2 and 0.5 mm, with a mesh size between 0.5 and 1.4 mm, so that a ratio of mesh size to wire thickness between 5 and 2:1 is maintained. In this way one obtains on the one hand optimum support and adhesion-promoting effect of the metal network for the catalyst mass as well as good processability of the metal network, for example in shaping by rolling, and on the other hand a plate thickness that is as thin as possible combined with low end weight of the plate catalyst.

A further improvement of the adhesion of the catalyst mass to the wire fabric is achieved by sandblasting or corundum blasting the wire fabric and/or spraying molten metal and/or metal oxide onto the wire fabric. In this way the metal network is strengthened and the surface is roughened. Particles in the range between 50 and 200 μm in size, for example, are used for the sand blasting or corundum blasting. Then the catalytically active mass that contains a mixture of heat resistant fibers and heat resistant pearls is applied to the thus treated wire fabric.

An internal strengthening of the wire fabric in the diagonal direction can be detected immediately after sand blasting or corundum blasting, i.e., the relatively high movability of the interwoven wires against one another has been reduced. Additional flame spraying of the wire fabric is carried out so that the metal and/or metal oxide particles are melted or heated to the softening point with the aid of a heating gas, for example in an acetylene/oxygen flame or electrically, for example in an arc process, sprayed onto the preferably already sand- or corundum-blasted metal surface, and the particles are allowed to accumulate on the metal surface.

Instead of sandblasting or corundum blasting it is also possible just to degrease or etch the metal surface as a pretreatment of the metal network before spraying metal and/or metal oxide particles onto it.

In one embodiment of flame spraying aluminum wire is heated by contact with a high temperature flame, molten metal is sprayed onto the wire fabric surface in the form of very fine particles together with, for example, compressed air through nozzles, whereupon the aluminum particles cool, become solid and firmly adhere to each other while incorporating the metal support surface. Material applied in this way causes the previously still relatively great mobility of the interwoven metal wires with respect to each other to be eliminated almost completely and in this way the desired consolidation of the metal network is achieved. It is also possible to use, for example, stainless steel or titanium, aluminum and molybdenum phases or oxides of the elements Ti, Zr, Si and Al for the metal and/or metal oxide to be sprayed onto the metal support surface.

The layer applied to the wire fabric by the spraying process is preferably between 0.03 and 0.15 mm thick. Metal networks of wire produced in this way are still readily shapeable during subsequent reprocessing and have the advantage that they retain their structure after a molding step for any orientation of the wire fabric, i.e., toward or against the direction of the weave. In addition, through the shaping they additionally gain in stiffness while retaining their layer thickness and fabric shape. The shaping of plate catalysts in accordance with the invention preferably takes place through a roller step by means of profiling rollers across the long direction of a web of wire fabric.

Figure 2 shows a schematic cross-sectional view of a plate catalyst in which the metal support (1) has been roughed by sand blasting or corundum blasting.

Figure 3 shows a schematic cross-sectional view of a plate catalyst in which molten metal and/or metal oxide (2) has been sprayed onto the metal network (1).

In addition, the long (4) and short (5) heat resistant fibers and heat resistant pearls (6) contained in the catalyst mass (3) are represented in Figures 2 and 3. At the intersections (7) of the interwoven metal wires the relatively high movability of the wires with respect to each other

has been considerably reduced by sand or corundum blasting (see Figure 2) and/or by spraying molten metal and/or metal oxide onto the wire surface (see Figure 3), i.e., the wire fabric has been essentially consolidated.

Possible spatial arrangements of the catalyst plates in a reactor are represented in Figures 4-1 to 4-4.

Figure 4-1 shows the simplest form of packing of smooth separated plates.

Figures 4-2 to 4-4 represent commercial packing forms for arrangement and stapling of molded plates into mechanically stable and compact units, as are also suitable for use in the case of this invention.

The invention is illustrated by the following examples: The quality of the plate catalysts in accordance with Examples 1-6 is tested in the test procedures described below:

1. Blast test

The edge of a plate catalyst is blown with compressed air (6 bar) at a small distance (1-2 cm) and at various angles. After 10 min the degree of removal of the catalyst mass from the support is evaluated, specifically as the percentage fraction of removed catalyst mass with respect to the total amount of mass applied to the catalyst.

2. Mandrel bending test:

To test the flexibility of the catalyst plate, it is bent over a mandrel. Here the bending angle at which, first, no crack formation has yet occurred and, second, no separation of the catalyst mass from the carrier has yet occurred, is determined.

3. Vibration test:

The vibration test, in which a plate catalyst is put into a box with rough walls and rubbed against these walls for 16 h through constant motion (3.3 Hz, about 30 mm amplitude), simulates erosion behavior. As in test 1, the degree of removal of the catalyst mass from the support is evaluated.

4. Drop test

In addition, the adhesion capacity of the catalyst mass to the metal support in connection with the internal strength of the wire fabric is tested by a falling test with a ceramic ball 20 mm in diameter from a height of 1 m onto the front edge of a plate catalyst. As in test 1, the degree of removal of the catalyst mass from the support is evaluated. The removal of the catalyst mass should be limited to the region of deformation even after conducting the test 10 times. With

particularly high grade test specimens the catalyst mass does show cracks in the deformation region, but adheres to it in spite of the deformation of the metal support.

5. Thermal shock test

The plate catalysts are subjected to repeated thermal shock treatment by heating to operating temperature followed by rapid cooling to room temperature. The heating and cooling rate here is 450°C/h. As in test 1, the degree of separation of the catalyst mass from the support is evaluated.

6. Activity test

The catalyst efficiency is tested in a flow-through reactor with rectangular cross section. Three catalyst plates of the same kind, each 28 mm wide and 300 mm long, are tested at plate spacings between 6 and 7 mm, determining the nitrogen oxide conversion in dependence on the test gas temperature. The amount of test gas is about 1 m³/h[STP].

Table 1 gives the composition of the synthetic test gas:

Table 1. Composition of the test gas

| Testgaskomponenten ① | Anteil (Vol.-%) ② |
|--------------------------|-------------------|
| N ₂ | 89,7 |
| O ₂ | 5,0 |
| H ₂ O-Dampf ③ | 5,0 |
| NO | 0,1 |
| NH ₃ | 0,1 |
| SO ₂ | 0,1 |

Key: 1 Test gas components
 2 Amount (vol%)
 3 H₂O vapor

The values for conversion were calculated by the following definition:

Umsatz U ^①

$$U = \frac{\text{umgesetzte Mole}^{②}}{\text{eingesetzte Mole}^{③}} \cdot 100 \left[\frac{\text{mol} \cdot \%}{\text{mol}} \right]$$

Key: 1 Conversion U
 2 moles, converted
 3 moles, supplied

Example 1

A 300 mm long and 100 mm wide wire fabric with clear mesh size of 1 mm and a wire thickness of 0.28 mm made of stainless steel (material No. 1.4301) was pretreated by corundum blasting and internally consolidated by spraying molten aluminum onto it. After the flame spraying the clear mesh size was about 0.8 mm.

The catalyst mass was prepared as follows: 100 parts porous, powdered titanium dioxide in anatase form with a BET value of 100-150 m²/g were kneaded to a plastic mass with 9.5 parts E glass fibers 3 mm long and 14 µm in diameter, 6.8 parts aluminosilicate fibers 50-500 µm long and 1-5 µm in diameter and 5.4 parts E glass pearls 50-125 µm in diameter while adding polyvinyl alcohol and an aqueous ammonium tungstate solution.

Now the metal support is coated with the plastic mass by calendering in accordance with the method described on page 5, dried for 12 h at 100°C and calcined for 8 h at 500°C.

The ready-to-use catalyst plate is 1.0 mm thick and contains 10 wt% WO₃ with respect to the calcined catalyst mass.

Example 2

A 300 mm long and 100 mm wide wire fabric with a clear mesh size of 1.25 mm and wire thickness of 0.5 mm of stainless steel (material No. 1.4301) was likewise treated by corundum blasting, but was not treated by flame spraying. To produce the plastic catalyst mass 100 parts titanium dioxide in accordance with Example 1, 9.5 parts E glass fibers 3 mm long and 14 µm in diameter, 9.5 parts aluminosilicate fibers 50-500 µm long and 1-5 µm in diameter and 2.7 parts E glass pearls 50-125 µm in diameter were kneaded together while adding an aqueous ammonia tungstate and molybdate solution. The coating of the metal network with the plastic mass and the drying and calcination of the catalyst plate took place as in Example 1.

The thickness of the ready-to-use plate was 1.3 mm and the contents of WO₃ and MoO₃ were each 5 wt%, with respect to the calcined catalyst mass.

Example 3

A 300 mm long and 100 mm wide wire fabric with a clear mesh size of 0.8 mm and a wire thickness of 0.32 mm of stainless steel (material No. 1.4301) was corundum blasted as in Example 2.

The preparation of the plastic catalyst mass again took place by kneading the components listed below while adding an aqueous ammonium molybdate solution: 7.9 parts E glass fibers 3 mm long and 14 μm in diameter, 5.3 parts aluminosilicate fibers 50-500 μm long and 1-5 μm in diameter and 4.0 parts E glass pearls 50-125 μm in diameter were used per 100 parts titanium dioxide as in Example 1.

The coating of the metal network with the plastic mass and the drying and calcination of the catalyst plate were carried out as in Example 1. The MoO_3 content was 10.8 wt%. After cooling the calcined catalyst plate, which had a thickness of about 0.9 mm, was immersed for 10 min in a vanadyl oxalate solution corresponding to the pore volume of the catalyst and then dried for 2 h at 150°C. The amount of vanadyl thus transferred to the catalyst was 0.8 wt% V_2O_5 , with respect to the calcined catalyst mass.

Example 4 (Comparison test)

A plate catalyst with a plate thickness of 1.4 mm was made in accordance with the description of DE Patent 28 53 023 with a catalyst mass based on TiO_2 containing 12.7 wt% molybdenum oxide and 0.8 wt% vanadium oxide as catalytically active components and a glass fiber fraction of 10 wt%, with respect to the catalyst mass. The diameter of the glass fibers was 14 μm and the length 3 mm.

An expanded metal sheet of stainless steel (material No. 1.4301) with mesh length of 6 mm, mesh width of 3 mm, rib width of 0.5 mm and rib thickness of 0.3 mm, which had been roughened by spraying with molten aluminum, was used as the support.

Example 5 (comparison test)

A plate catalyst with a plate thickness of 0.8 mm was made of an untreated metal network of stainless steel (material No. 1.4301) as support and a catalyst mass based on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ as in Example 1 of DE Patent 29 27 253. Here the length of the metal network was 300 mm and the width 100 mm.

The plate catalysts made in accordance with Examples 1-5 were subjected to the quality tests 1-5 listed above.

The adhesion capacity of the fiber-free catalyst mass to the untreated wire fabric in accordance with the teaching of DE Patent 29 27 253 (Example 5) is considerably poorer than that of the catalyst masses with fiber-pearl fractions in accordance with the invention (Examples

1-3). An improvement of the adhesion capacity of the catalyst mass with fiber fractions of 10 wt% in accordance with DE Patent 28 53 023 (Example 4) can be seen. However, good results are only achieved with the catalyst masses of the plate catalysts of Examples 1-3 in accordance with the invention.

The results of the activity test are listed in Table 2:

Table 2. Results of activity test

| ① Katalysator gemäß | ② NO-Umsatz [%] | | |
|---------------------|-----------------|--------|--------|
| | 350 °C | 400 °C | 450 °C |
| ③ Beispiel 1: | 75 | 83 | 86 |
| Beispiel 2: | 76 | 84 | 87 |
| Beispiel 3: | 92 | 94 | 94 |
| Beispiel 4: | 90 | 93 | 94 |
| Beispiel 5: | 74 | 79 | 80 |

Key: 1 Catalyst as in
 2 NO conversion (%)
 3 Example

With regard to catalytic properties the catalysts in accordance with DE Patents 29 27 253 and 28 53 023 (Examples 4 and 5) are comparable to the catalysts of Examples 1-3 in accordance with the invention. All exhibit good denitration effect.

* * *

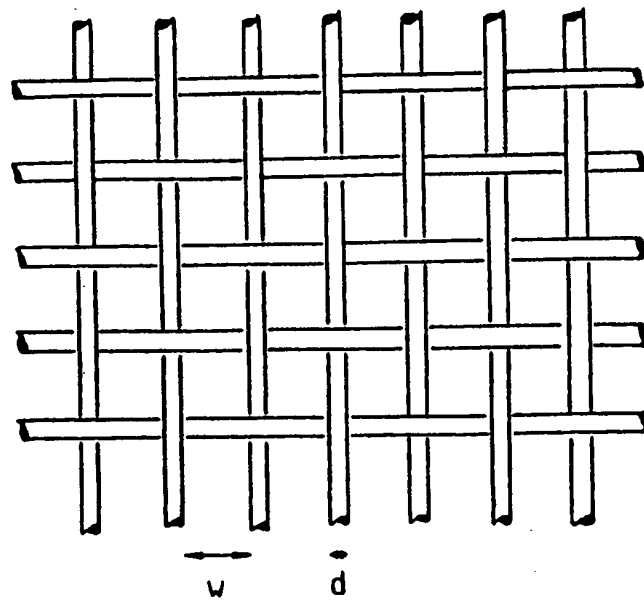


Figure 1

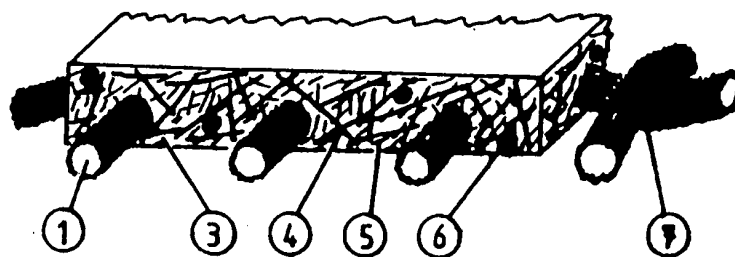


Figure 2

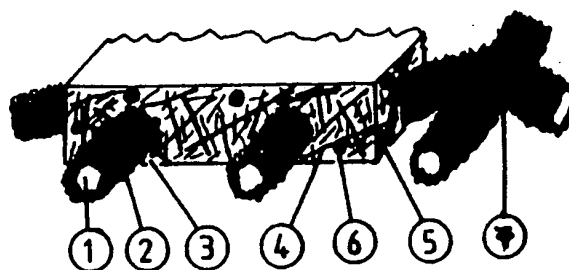


Figure 3

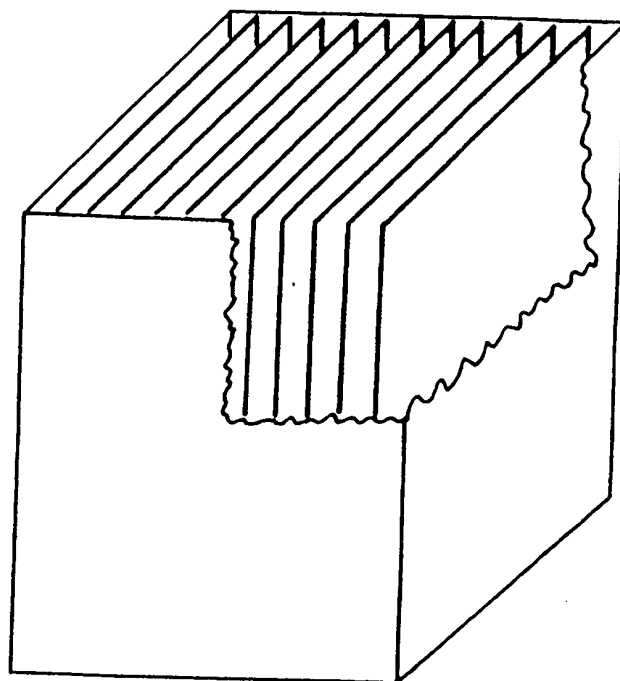


Figure 4-1

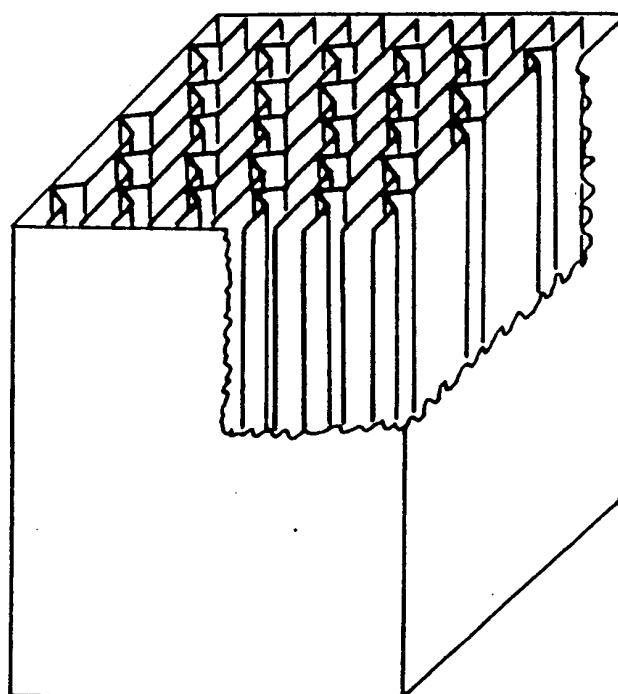


Figure 4-2

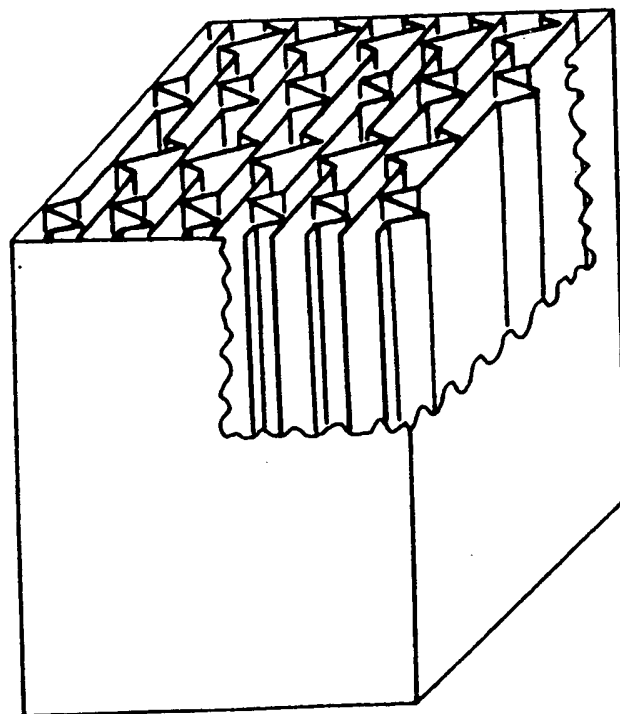


Figure 4-3

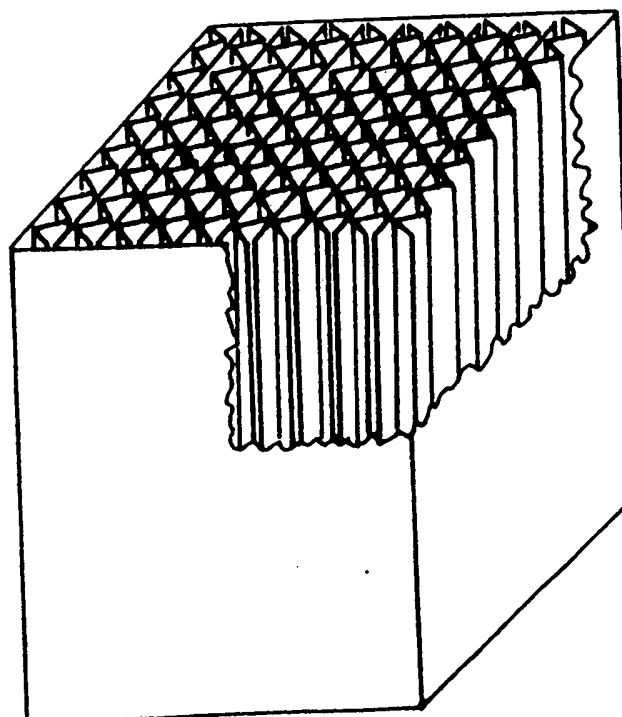


Figure 4-4

European
Patent Office

Application Number
EP 88 10 4744

EUROPEAN SEARCH REPORT

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|--|--|---|--|
| Category | Citation of document with indication where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. ⁴) |
| Y | BE-A- 891 164 (HITACHI SHIPBUILDING) * Claims; page 6, lines 10-14 * | 1-4,8,9 | B 01 J 35/06 B 01 D 53/36 B 01 J 35/04 |
| D,Y | GB-A-2 026 336 (HITACHI SHIPBUILDING) * Figure 1; page 2, lines 44-61; Claims 1-5 * | 1-4,8,9 | |
| A | US-A-3 691 097 (A. B. STILES) | | |
| | | | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. ⁴) |
| | | | B 01 J B 01 D |
| The present search report has been drawn up for all claims. | | | |
| Place of search THE HAGUE | | Date of completion of the search June 30, 1988 | Examiner THION M.A. |
| <p align="center">CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X: Particularly relevant if taken alone. T: Theory or principle underlying the invention. Y: Particularly relevant if combined with another document of the same category. E: Earlier patent document, but published on, or after the filing date. A: Technological background. D: Document cited in the application. O: Non-written disclosure. L: Document cited for other reasons. P: Intermediate document.</p> <p align="right">..... &: Member of the same patent family, corresponding document.</p> | | | |